

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

Самостійна робота складається з письмової відповіді на теоретичне питання за темами дисципліни та розв'язання одного практичного завдання. Теоретичне питання і практичне завдання звіту з самостійної роботи можуть бути оцінені максимально по 10 балів.

1. ПЕРЕЛІК ТЕОРЕТИЧНИХ ПИТАНЬ

1. Класифікація та загальна характеристика легких кольорових металів і промислових способів їх виробництва одержання легких кольорових металів.
2. Руди алюмінію. Геохімія і мінералогія алюмінію.
3. Фізико-хімічні властивості оксидів і гідроксидів алюмінію.
4. Будова та властивості алюмінатних розчинів.
5. Ізотерма розчинності Al_2O_3 у лужному розчині.
6. Виробництво глинозему за способом Байєра.
7. Цикл Байєра в системі $Al_2O_3-Na_2O-H_2O$.
8. Вилуговування бокситів. Вимоги до бокситів. Хімізм процесу. Апаратура.
9. Декомпозиція алюмінатних розчинів. Хімізм процесу. Апаратура. Теоретичне видобування глинозему з бокситу.
10. Кальцинація. Хімізм процесу. Апаратура.
11. Виробництво глинозему за способом спікання.
12. Фізико-хімічні основи спікання бокситів з содою та вапняком.
13. Вилуговування спеку. Хімізм процесу. Апаратура.
14. Знекремнювання та карбонізація алюмінатних розчинів. Хімізм процесу. Апаратура.
15. Гідрохімічний спосіб переробки нефелінів та інших алюмінатних порід.
16. Відновно-лужний спосіб переробки алунітів.
17. Комплексна переробка алюмінієвої сировини. Переробка червоних шлаків.
18. Теоретичні основи та технологія електролітичної виплавки алюмінію з кріоліто-глиноземних розплавів.
19. Теоретичні основи та технологія електролітичного рафінування алюмінію.
20. Сировина для виробництва магнію та її підготовка.
21. Способи одержання магнію. Принципова схема одержання магнію електролізом.
22. Теоретичні основи та технологія електролітичного виробництва магнію.
23. Рафінування магнію. Термічні способи отримання магнію.
24. Металургія берилію та кальцію.
25. Металургія вторинного магнію та алюмінію.

2. ПРАКТИЧНЕ ЗАВДАННЯ

На вилуговування надходить сухий боксит і обіговий алюмінатний розчин після додавання свіжого їдкого лугу. Хімічний склад і тип бокситу, хімічний склад обігового розчину задано у табл.1. Нанести на діаграму з ізотермами рівноваги системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--H}_2\text{O}$ (рис.1) склад алюмінатних розчинів після вилуговування α_{κ}^1 , розведення α_{κ}^2 , декомпозиції α_{κ}^3 і випарки. Величини модулів α_{κ}^1 , α_{κ}^2 , α_{κ}^3 для розрахунку задано в табл.1. Цикл Байєра побудувати графічним і аналітичним методами.

Додаткові дані для аналітичного розрахунку:

- маса конденсату гріючої пари при вилуговуванні в автоклавах складає 12 % від маси вихідного розчину;
- SiO_2 повністю переходить у H_4SiO_4 ;
- Fe_2O_3 і TiO_2 бокситу повністю переходять у червоний шлам;
- після вилуговування каустичне відношення розчину дорівнює 1,8;
- з врахуванням втрат Al_2O_3 за рахунок гідролізу каустичне відношення розчину після розведення дорівнює 1,81;
- каустичне відношення розчину після розкладання дорівнює 3,9;
- обіговий розчин випарюють до 290 г/л Na_2O ;
- температура вилуговування складає 230 °С.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Нестеренко Т. М. Металургія легких металів : метод. вказівки до практичних занять. Запоріжжя : ЗДІА, 2005. 48 с.
2. Москвитин В. И., Николаев И. В., Фомин Б. А. Металлургия легких металлов : учебник. Москва: Интермет Инжиниринг, 2005. 416 с. URL: <http://www.twirpx.com/file/65688/>.
3. Нестеренко Т. М. Металургія легких металів : конспект лекцій. Запоріжжя : ЗДІА, 2006. 60 с.

Таблиця 1 – Вихідні дані до практичного завдання

№ варіанта	Хімісклад розчину, г/л		Мінерал	Хімісклад бокситу, %					Модулі		
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	H ₂ O	α_x^1	α_x^2	α_x^3
1	93	310	беміт	48	4,1	30	2,0	15,9	1,80	1,81	4,95
2	101	325	гібсит	50	4,2	27	2,5	16,3	1,85	1,86	4,95
3	136	330	діаспор	52	4,3	23	3,0	17,7	1,80	1,81	3,70
4	124	340	беміт	54	4,4	22	3,5	16,1	1,85	1,86	4,00
5	96	350	гібсит	56	4,5	21	4,0	14,5	2,12	2,14	5,50
6	93	310	діаспор	50	4,2	27	2,5	16,3	1,80	1,81	4,95
7	101	325	беміт	52	4,3	23	3,0	17,7	1,85	1,86	4,95
8	136	330	гібсит	54	4,4	22	3,5	16,1	1,80	1,81	3,70
9	124	340	діаспор	56	4,5	21	4,0	14,5	1,85	1,86	4,00
10	96	350	беміт	48	4,1	30	2,0	15,9	2,12	2,14	5,50
11	93	310	гібсит	52	4,3	23	3,0	17,7	1,80	1,81	4,95
12	101	325	діаспор	54	4,4	22	3,5	16,1	1,85	1,86	4,95
13	136	330	беміт	56	4,5	21	4,0	14,5	1,80	1,81	3,70
14	124	340	гібсит	48	4,1	30	2,0	15,9	1,85	1,86	4,00
15	96	350	діаспор	50	4,2	27	2,5	16,3	2,12	2,14	5,50
16	93	310	беміт	54	4,4	22	3,5	16,1	1,80	1,81	4,95
17	101	325	гібсит	56	4,5	21	4,0	14,5	1,85	1,86	4,95
18	136	330	діаспор	48	4,1	30	2,0	15,9	1,80	1,81	3,70
19	124	340	беміт	50	4,2	27	2,5	16,3	1,85	1,86	4,00
20	96	350	гібсит	52	4,3	23	3,0	17,7	2,12	2,14	5,50
21	93	310	діаспор	56	4,5	21	4,0	14,5	1,80	1,81	4,95
22	101	325	беміт	48	4,1	30	2,0	15,9	1,85	1,86	4,95
23	136	330	гібсит	50	4,2	27	2,5	16,3	1,80	1,81	3,70
24	124	340	діаспор	52	4,3	23	3,0	17,7	1,85	1,86	4,00
25	96	350	гібсит	54	4,4	22	3,5	16,1	2,12	2,14	5,50

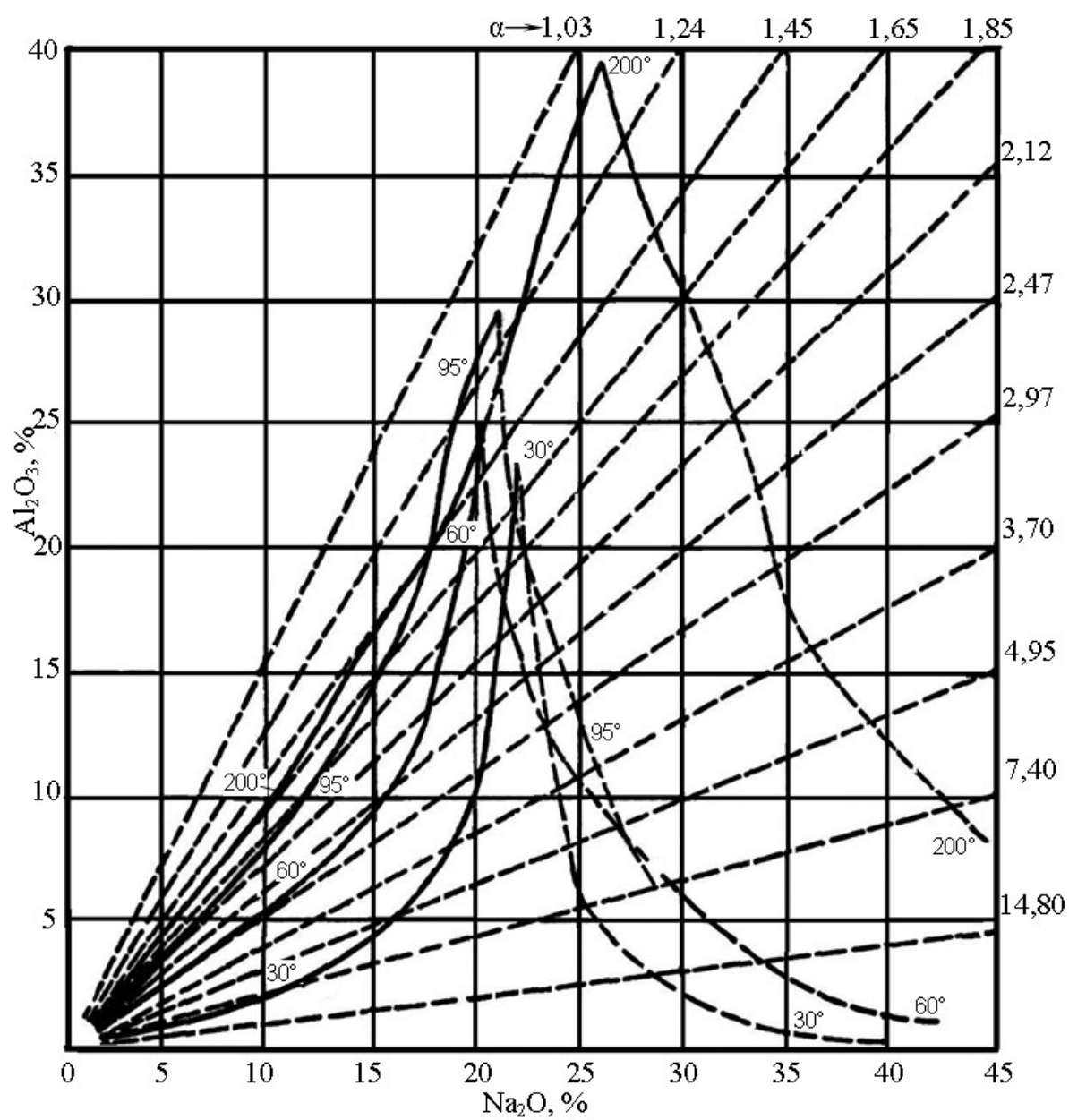


Рисунок 1 – Ізотерми системи Al_2O_3 - Na_2O - H_2O

ПРИКЛАД РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ПРАКТИЧНОГО ЗАВДАННЯ

Приклад. На вилуговування надходить сухий діаспоровий боксит (склад, %: 51,0 Al_2O_3 ; 6,0 SiO_2 ; 32,9 Fe_2O_3 ; 1,6 TiO_2 ; 8,5 H_2O) і обіговий розчин після додавання свіжого їдкого лугу (склад, г/л: 118 Al_2O_3 , 300 Na_2O). Нанести на діаграму з ізотермами рівноваги системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--H}_2\text{O}$ склад алюмінатних розчинів після вилуговування ($\alpha_k=1,8$), розведення, декомпозиції і випарки. Побудову циклу Байєра виконати графічним і аналітичним методами.

Додаткові дані для аналітичного розрахунку:

- маса конденсату гріючої пари при вилуговуванні в автоклавах складає 12 % від маси вихідного розчину;
- SiO_2 повністю переходить у ГАСН;
- Fe_2O_3 і TiO_2 бокситу повністю переходять у червоний шлам;
- після вилуговування каустичне відношення розчину дорівнює 1,8;
- з врахуванням втрат Al_2O_3 за рахунок гідролізу каустичне відношення розчину після розведення дорівнює 1,81;
- каустичне відношення розчину після розкладання дорівнює 3,9;
- обіговий розчин випарюють до 290 г/л Na_2O ;
- температура вилуговування складає 230 °С.

Розв'язання

За формулою (1.6) [1] Розраховуємо густину обігового розчину, у якому немає соди і $(\text{Na}_2\text{O}_y)=0$:

$$\rho = \frac{1,320}{2} + \sqrt{\left(\frac{1,320}{2}\right)^2 + 0,0009 \cdot 118 + 0,000425 \cdot 0} = 1,40 \text{ г/см}^3.$$

Тоді в 1 л розчину міститься $1400 - (118 + 300) = 982$ г/л води.

Знаходимо процентний склад обігового розчину:

$$(\text{Al}_2\text{O}_3) = 118 \cdot 100 / (1,40 \cdot 1000) = 8,43 \%,$$

$$(\text{Na}_2\text{O}) = 300 \cdot 100 / (1,40 \cdot 1000) = 21,43 \%.$$

Склад цього розчину на діаграмі зображується точкою A (рис. 2). З діаграми випливає, що цей розчин не насичений гідроксидом алюмінію і стійкий при 30 °С и тим більше при температурі вилуговування, що перевищує 200 °С. Отже, при вилуговуванні бокситу таким розчином додаткова кількість глинозему буде переходити в розчин.

Лінія вилуговування (зміна складу розчину при вилуговуванні) зобразиться прямою, що з'єднує точку A с точкою діаграми $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (85 % Al_2O_3) при вилуговуванні діаспорових або бемітових бокситів або з точкою $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (65,4 % Al_2O_3) при вилуговуванні гібситових бокситів.

Проведемо промінь ізокаустичного відношення, рівного 1,8. Точка B перетину променя з лінією вилуговування діаспора і дасть цю верхню межу (графічне рішення).

Аналітичне рішення. Розрахуємо лужне число бокситу. У 100 г вихідного бокситу міститься 0,5 моль Al_2O_3 , 0,1 моль SiO_2 , 0,02 моль TiO_2 , 0,2 моль Fe_2O_3 . Зі складу бокситу випливає, що при вилуговуванні в ГАСН перейде 0,05 моль Al_2O_3 , а в розчин перейде $0,50 - 0,05 = 0,45$ моль або $0,45 \cdot 102 = 45,9$ г Al_2O_3 .

Для зв'язування SiO_2 потрібно 0,05 моль Na_2O , а на видобування Al_2O_3 необхідно $0,45 \cdot 1,8 = 0,81$ моль Na_2O . Тоді на 1 кг бокситу всього потрібно $(0,05 + 0,81) \cdot 10 = 8,6$ моль або $8,6 \cdot 62 = 533,2$ г Na_2O . Таким чином, лужне число даного бокситу дорівнює 533,2 г Na_2O /кг бокситу.

Визначимо кількість обігового розчину, яка потрібна для вилуговування 100 г бокситу. У вихідному обіговому розчині міститься 118 г/л Al_2O_3 , яким при заданому після вилуговування $\alpha_k = 1,8$ відповідає $118 \cdot 1,8 \cdot 62 / 102 = 129,1$ г/л Na_2O_k . Активного Na_2O залишається $300 - 129,1 = 170,9$ г/л. Тоді необхідна кількість обігового розчину на 100 г бокситу складає:

$$(533,2 \cdot 100 / 1000) : (170,9 / 1000) = 312 \text{ мл або } 1,40 \cdot 312 = 436,8 \text{ г.}$$

В результаті вилуговування одержимо розчин, у якому міститься:

$118 \cdot 312 / 1000 = 36,8$ г Al_2O_3 з вихідного розчину і $45,9$ г Al_2O_3 , що перейшов з бокситу, тобто всього $36,8 + 45,9 = 82,7$ г Al_2O_3 ;

$300 \cdot 312 / 1000 = 93,6$ г Na_2O з вихідного розчину за втратою $0,05$ моль Na_2O , що перейшов у ГАСН, тобто всього $93,6 - 0,05 \cdot 62 = 90,5$ г Na_2O ;

$982 \cdot 312 / 1000 = 306,4$ г H_2O з вихідного розчину і $51,0 \cdot 18 / 102 = 9,0$ г H_2O перейшло з бокситу; сконденсувалося $0,12 \cdot 436,8 = 52,4$ г водяної пари;

втрачено з ГАСН $2 \cdot 0,05 \cdot 18 = 1,8$ г H_2O , тобто всього в розчині $306,4 + 9,0 + 52,4 - 1,8 = 366,0$ г H_2O .

Загальна маса розчину після вилуговування $82,7 + 90,5 + 366,0 = 539,2$ г.

Процентний склад і модуль алюмінатного розчину після вилуговування:

$$(Al_2O_3) = 82,7 \cdot 100 / 539,2 = 15,34 \ %;$$

$$(Na_2O_k) = 90,5 \cdot 100 / 539,2 = 16,78 \ %;$$

$$\alpha_k = 1,645 \cdot 16,78 / 15,34 = 1,80.$$

Знаходимо густину розчину за формулою (1.7) [1] і його об'єм:

$$\rho = 1,237 + 0,009 \cdot 15,34 = 1,38 \text{ г/см}^3;$$

$$V = 539,2 : 1,38 = 391 \text{ мл.}$$

Нанесемо склад розчину на діаграму (рис. 2) і позначимо його точкою B_I . Як видно на діаграмі, склад розчину після вилуговування, обчисленого аналітичним способом, значно відрізняється від складу розчину, отриманого графічним способом (точка B). Це пояснюється тим, що вилуговуванню піддавався боксит, у якому міститься не тільки $Al_2O_3 \cdot H_2O$, але і кремнезем, взаємодіючий з лугом з утворенням нерозчинного ГАСН. Крім того, при вилуговуванні бокситу розчин розбавляється конденсатом водяної пари. Отже, більш простий графічний спосіб дає лише наближене значення положення точки B на відміну від точного, але більш складного аналітичного способу.

Лінія вилуговування проходить через точки A і B_I і показує, що при вилуговуванні зменшується каустичне відношення розчину. У точках за B' він

стає нестійким при 30 °С, а в точках за B'' – при 60 °С. Розчин не насичений глиноземом при 200 °С и близький до рівноважного при 95 °С.

Лінія розведення. Автоклавна пульпа після вилуговування охолоджується до 95 °С и розбавляється першою промивною водою – від промивання червоного шламу. Стійкість алюмінатного розчину від цього зменшується, так, що стає можливим виділення з нього гідрату алюмінію внаслідок гідролізу.

При побудові лінії розведення, нехтуючи втратами Al_2O_3 , потрібно врахувати, що α_k промивної води майже те ж, що і розведеного розчину. Звідки випливає, що лінія розведення є і лінією постійних каустичних відношень. Для побудови її точку B_1 потрібно з'єднати з початком координат.

З врахуванням втрат Al_2O_3 за рахунок гідролізу каустичне відношення розчину підвищиться до 1,81. Для побудови лінії розведення знаходимо координати точки D_1 розведеного розчину, що повинна лежати на промені ізокаустичного відношення 1,81.

Розведений розчин відокремлюється від червоного шламу в згущувачах при 95 °С. При цій температурі розчини трохи пересичені гідратом алюмінію, і деяка кількість гідрату (1 %) співосаджується з червоним шламом у результаті гідролізу розчину.

Після відділення від червоного шламу алюмінатний розчин піддається охолодженню і декомпозиції. *Лінія розкладання (декомпозиції)* будується таким способом. Проводиться лінія через точку D_1 у напрямку точки $Al(OH)_3$ на діаграмі. Продовження цієї лінії в іншу сторону до перетину з ізотермою, що відповідає температурі розкладання розчину, і буде лінією розкладання.

Лінія розкладання перетинає ліві гілки ізотерми в точках D'' (60 °С) і D''' (30 °С). Цими точками позначаються склади таких рівноважних розчинів, що одержують, якщо розкладання дійшло до межі.

На практиці розчини звичайно розкладаються до каустичного відношення 3,3–3,6, після чого розкладання настільки сповільнюється, що процес припиняють, а маточний розчин направляють на випарку. Розкладання

починають приблизно при 50–55 °С, а кінчають близько 45 °С. Отже, склад заводського маточного розчину знаходиться на лінії розкладання між лівими гілками ізотерм 60 і 30 °С. Розчин залишається увесь час пересиченим стосовно рівноважної концентрації Al_2O_3 при 30 °С, причому ступінь пересичення тим більше, чим вище кінцева температура розкладання.

Склад маточного розчину після розкладання відповідає точці K , що знаходиться на перетині лінії розкладання з променем ізокаустичного відношення $\alpha_k=3,9$. У цьому розчині міститься 4,8 % Al_2O_3 і 11,4 % Na_2O .

Лінія випарки. При випарюванні змінюється тільки концентрація розчинів, а каустичне відношення залишається постійним, у даному випадку $\alpha_k=3,9$. Отже, допоміжна лінія ізокаустичного відношення, проведена для того, щоб знайти склад маточного розчину, збігається з лінією випарки, початком якої служить точка K .

Випарку звичайно закінчують при вмісті Na_2O_k близько 300 г/л. Обіговий розчин випарюють до 290 г/л Na_2O_k . Тоді вміст у ньому Al_2O_3 складе $1,645 \cdot 290 / 3,9 = 122,3$ г/л.

Зі складу упареного розчину (точка M) випливає, що вміст у ньому Na_2O_k і α_k трохи менше, а Al_2O_3 трохи більше, ніж у розчині, що надходить на вилуговування. Після додавання свіжого луку для відшкодування його втрат склад розчину буде відповідати точці A , на якій і замикається цикл при способі Байєра.

Таким чином, цикл розчинів при способі Байєра зображений на діаграмі багатокутником AB_1D_1KMA (рис. 2).

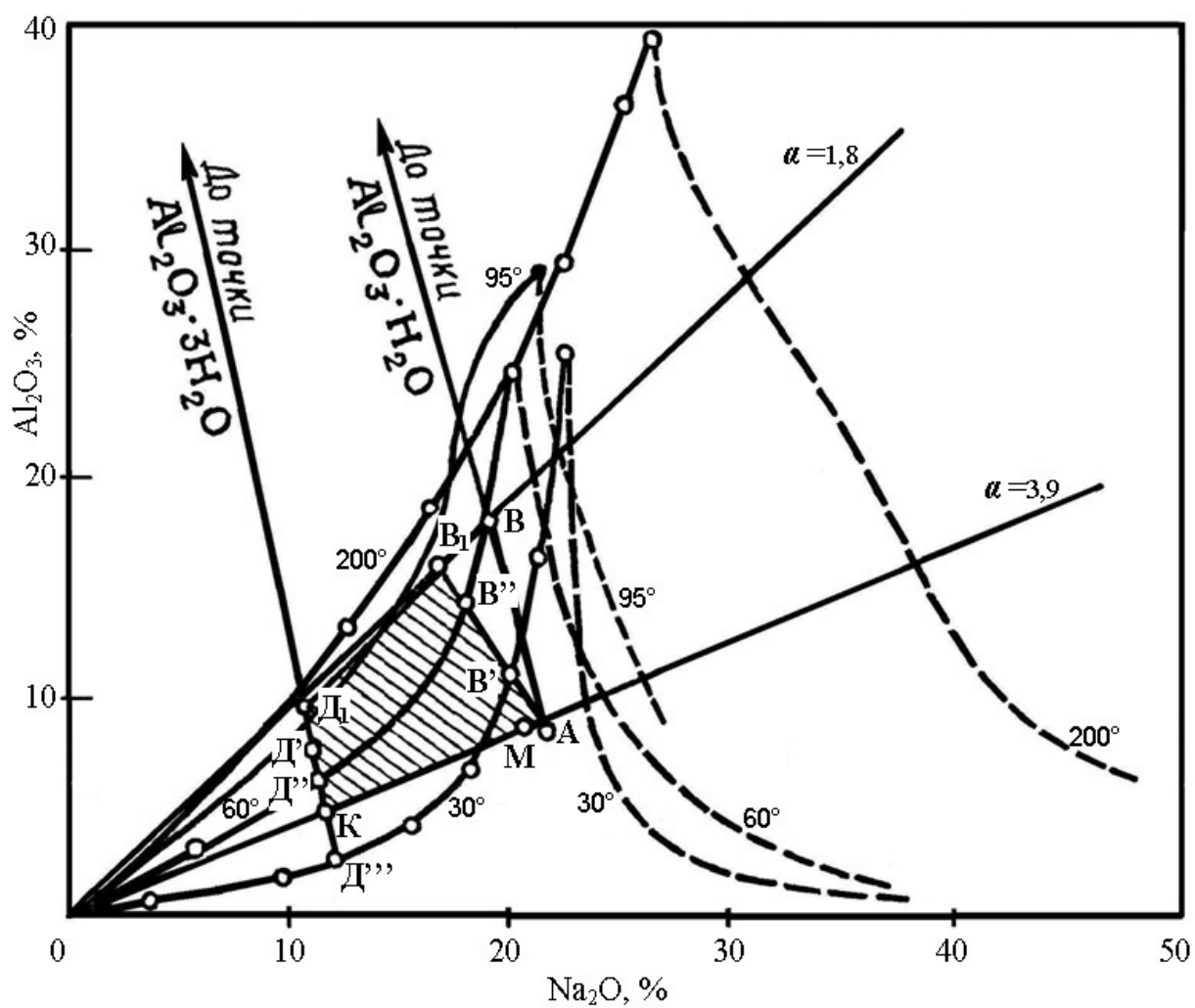


Рисунок 2 – Цикл Байера в системі Al_2O_3 - Na_2O - H_2O